

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-118670

(43)Date of publication of application : 28.04.1994

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 04-270313

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.1992

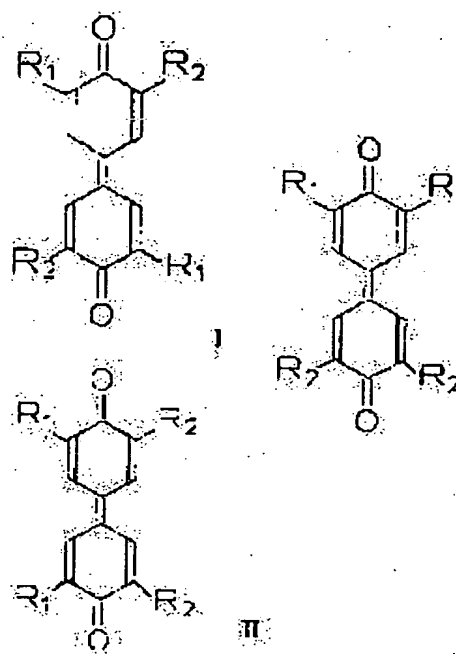
(72)Inventor : NAKAMORI HIDEO
TANAKA MASAFUMI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC ORGANIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic organic sensitive body of a single layer dispersion type and having a combination of excellent sensitivity and abrasion resistance, by raising compatibility with a hinder resin to remarkably enhance sensitivity, improving abrasion resistance and the like to extend physical life, and incorporating a diphenoquinone derivative novel in structure.

CONSTITUTION: The electrophotographic organic sensitive body is provided with a photosensitive layer containing a diphenoquinone derivative represented by formula I-II in which R₁ is 1-5C primary, secondary, or tertiary alkyl, and R₂ is 6-15C aryl or aralkyl, and when R₂ is tertiary alkyl, R₁ is primary or secondary alkyl smaller in the carbon number than R₂.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

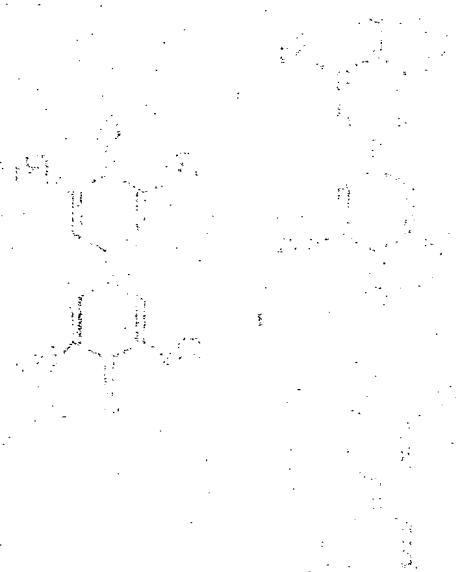


FIG. 1

FIG. 1 is a perspective view of a molecule. The molecule is a complex of several rings. It includes a benzene ring, a five-membered ring with a sulfur atom, and a side chain with a carbonyl group and a terminal group. The molecule is shown in a perspective view, with various bonds and atoms labeled with letters and numbers.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-118670

(43)公開日 平成6年(1994)4月28日

(51)IntCl.⁵

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 3

庁内整理番号

9221-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数17(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平4-270313

(22)出願日 平成4年(1992)10月8日

(71)出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72)発明者 中森 英雄

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72)発明者 田中 雅史

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

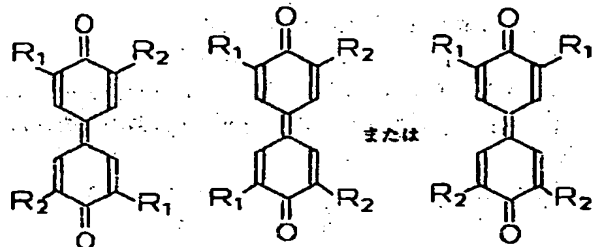
(74)代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54)【発明の名称】 電子写真用有機感光体

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 結着剤樹脂への相溶性の向上により感度が著しく向上し、また、耐摩耗性等の改善により物理的寿命が延長され、更に、新規構造のジフェノキノン誘導体を含有し、単層分散型で、しかも優れた感度と耐摩耗性との組み合わせを有する電子写真用有機感光体を提供する。

【構成】 感光層中に下記のジフェノキノン誘導体を含有する電子写真用有機感光体。



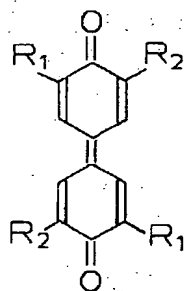
(式中、R₁ は炭素数15以下の第1級、第2級又は第3級のアルキル基であり、R₂ は炭素数6乃至15のアール基またはアラール基などであり、R₂ が第3

級アルキル基である場合には、R₁ は基R₂ よりも炭素数の少ない第2級または第3級アルキル基であるものとする。)

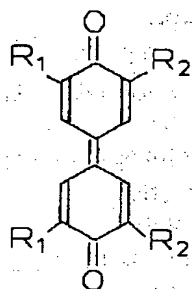
【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光層中に、下記式

【化1】

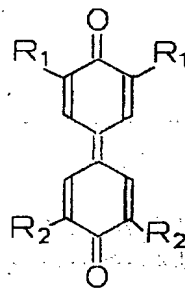


【化2】



または

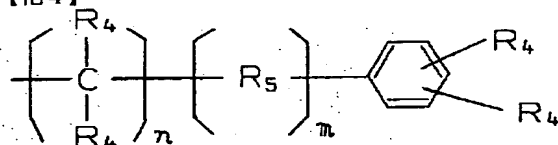
【化3】



式中、R₁ は炭素数15以下の第1級、第2級又は第3級のアルキル基であり、R₂ は炭素数6乃至15のアール基またはアラールキル基或いは炭素数6乃至15の第3級アルキル基であり、ここでR₂ が第3級アルキル基である場合には、R₁ は基R₂ よりも炭素数の少ない第2級または第3級アルキル基であるものとする、で表わされるジフェノキノン誘導体を含むことを特徴とする電子写真用有機感光体。

【請求項2】 前記「化1」「化2」または「化3」において、基R₂ が式

【化4】

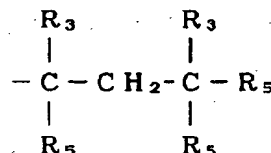


式中、R₄ は水素原子または低級アルキル基であり、R

5 は炭素数6以下のアルキレン基であり、m及びnはゼロまたは1である、で表される基である請求項1記載の電子写真用有機感光体。

【請求項3】 前記「化1」「化2」または「化3」において、基R₂ が式

【化5】

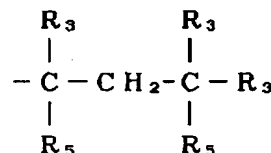


式中、R₃ は水素原子または低級アルキル基であり、R₅ は低級アルキル基である、で表される基である請求項1記載の電子写真用有機感光体。

【請求項4】 前記「化1」「化2」または「化3」において、基R₂ が式「化4」

式中、R₄ は水素原子または低級アルキル基であり、R₅ は炭素数6以下のアルキレン基であり、m及びnはゼロまたは1である、で表される基であり、基R₁ が式

【化6】



式中、R₃ は水素原子または低級アルキル基であり、R₅ は低級アルキル基である、で表される基である請求項1記載の電子写真用有機感光体。

【請求項5】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α, γ, -ジメチルブチル)-3', 5'-ジフェニル-4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項6】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α, α, γ, γ-テトラメチルブチル)-3', 5'-ジ(α-メチルプロピル)-4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項7】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α, α, γ, γ-テトラメチルブチル)-3', 5'-ジ(α-メチルプロピル)-4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項8】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α-ジメチルベンジル)-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項9】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α-ジメチルベンジル)-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項10】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α-ジメチルベンジル)-3', 5'-ジ(α-メチ

ルプロピル) - 4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項11】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α-ジメチルベンジル) - 3', 5'-ジ(α-メチルプロピル) - 4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項12】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ジtertブチル3', 5'-ジフェニール-4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項13】 ジフェノキノン誘導体が3, 5-ビス(α, α, γ, γ-テトラメチルブチル) - 3', 5'-ジフェニール-4, 4'-ジフェノキノンである請求項1記載の有機感光体。

【請求項14】 感光層が、電荷輸送剤含有媒質中に電荷発生剤が分散されたものであり、電荷輸送剤の少なくとも一部が下記式「化1」「化2」または「化3」式中、R₁は炭素数15以下の第1級、第2級又は第3級のアルキル基であり、R₂は炭素数6乃至15のアルキル基またはアラールキル基或いは炭素数6乃至15の第3級アルキル基であり、ここでR₂が第3級アルキル基である場合には、R₁は基R₂よりも炭素数の少ない第2級または第3級アルキル基であるものとする、で表わされるジフェノキノン誘導体であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用有機感光体。

【請求項15】 電荷発生剤が5.3乃至5.6 eVのイオン化ポテンシャルを有するものである請求項14記載の電子写真用有機感光体。

【請求項16】 電荷発生剤が感光層固形分当たり0.1乃至5重量%の量で存在する請求項14記載の電子写真用有機感光体。

【請求項17】 電荷輸送剤の残りの一部が正孔輸送剤である請求項14記載の電子写真用有機感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規構造のジフェノキノン誘導体を含有する電子写真用有機感光体に関するもので、より詳細には、顕著に向上した感度を有し、更には耐摩耗性等も向上した電子写真用有機感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】デジタル光学系を用いた電子写真複写には、通常700nm以上の波長を有する光源が使用されている。この波長領域に感度を有する感光体として、有機感光体(OPC)、アモルファスシリコン(α-Si)、一部のセレン感光体等が知られているが、感度、コスト等の総合的見地から、この分野ではOPCを使用するケースが多い。

【0003】有機感光体としては、電荷発生層(CGL)と電荷輸送層(CTL)とを積層した所謂機能分離型の有機感光体、即ち積層型の感光体が多いが、電荷輸

送物質の媒質中に電荷発生物質を分散させた単層分散型の有機感光体も既に知られている。

【0004】この種の感光体の電荷輸送物質としては、キャリア移動度の高いものが要求されているが、キャリア移動度の高い電荷輸送剤は殆どが正孔輸送性であるため、実用に供せられているものは負帯電型の有機感光体に限られている。しかしながら、負帯電型の有機感光体では、負極性コロナ放電を利用するためオゾンの発生量が多く、環境を汚染する、感光体を劣化する等の問題があり、これを防止するため、オゾンを発生させない格別の帯電システムや、生成オゾンを分解するシステム、装置内のオゾンを排気するシステム等、格別のシステムを必要とし、プロセスやシステムが複雑化するという欠点がある。また、積層型感光体では感光層の二度塗りが必要であつたり、感光体層に電荷発生層と電荷輸送層との界面が存在するため、干渉縞が発生しやすいという光学上の問題がある。

【0005】電子輸送能を有する電荷輸送物質の数少ない例として、特開平1-206349号公報には、ジフェノキノン構造を有する化合物が電子写真感光体用電荷輸送剤として提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】前述した、ジフェノキノン誘導体は結着剤樹脂との相溶性も良く、良好な電子輸送能を示すと言われているが、このジフェノキノン誘導体を用いた積層感光体では、未だ結着剤樹脂への相溶性が十分でないため、感光層中に十分な高濃度で含有させることができず、そのため、実用面での感度が十分でないという欠点がある。

【0007】また、公知のジフェノキノン誘導体は、感光層の硬度を下げる可塑剤として作用する傾向があり、摩耗により感光体の寿命を短くするという欠点が認められる。

【0008】本発明者等は、以下に説明する文献未載のジフェノキノン誘導体が、結着剤樹脂との相溶性に優れていて、感光層中に多量に含有させることができ、これにより優れた感度を得ることができると共に、感光層の硬度を高く維持でき、これにより優れた寿命を有することを見いだした。

【0009】本発明の目的は、新規構造のジフェノキノン誘導体を含有する電子写真用有機感光体、特に結着剤樹脂への相溶性が顕著に向上し、感度の著しく向上した電子写真用有機感光体を提供するにある。本発明の他の目的は、上記の優れた感度に加えて、耐摩耗性等が改善され、物理的寿命の延長された電子写真用有機感光体を提供するにある。

【0010】本発明の更に他の目的は、新規構造のジフェノキノン誘導体を含有し、単層分散型で、しかも優れた感度と耐摩耗性との組み合わせを有する電子写真用有機感光体を提供するにある。

【0011】

【問題点を解決するための手段】本発明によれば、感光層中に、下記式「化1」「化2」または「化3」

式中、 R_1 は炭素数15以下の第1級、第2級又は第3級のアルキル基であり、 R_2 は炭素数6乃至15のアリール基またはアラールキル基或いは炭素数6乃至15の第3級アルキル基であり、ここで R_2 が第3級アルキル基である場合には、 R_1 は基 R_2 よりも炭素数の少ない第2級または第3級アルキル基であるものとする、で表わされるジフェノキノン誘導体を含有することを特徴とする電子写真用有機感光体が提供される。

【0012】

【作用】本発明で使用するジフェノキノン誘導体は、ジフェノキノン骨格に結合した4個の炭化水素置換基を有するが、この内の2個の置換基(R_2)が炭素数6乃至15のアリール基またはアラールキル基或いは炭素数6乃至15の第3級アルキル基であることが顕著な特徴である。残りの置換基(R_1)は炭素数15以下の第1級、第2級又は第3級のアルキル基であるが、 R_2 が第3級アルキル基である場合には、 R_1 は基 R_2 よりも炭素数の少ない第2級または第3級アルキル基でなければならない。

【0013】上記ジフェノキノン誘導体は、感光層のベースである結着剤樹脂に対する相溶性に優れており、結着剤樹脂中に多量含有させることができ、しかも形成される感光体は顕著に向上した感度を示す。この傾向は、分岐鎖の多いアルキル基やアラールキル基の場合に特に顕著である。従来、結着剤樹脂に対して相溶性の大きい、感度の高いジフェノキノン誘導体として、3,5-ジメチル-3',5'-ジtertブチル-4,4'-ジフェノキノンが知られているが、後述する表1に示すとおり、本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、このものに比して大きな相溶性を示す。また、後述する表2に示すとおり、本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、このものに比して高い感度を示す。この理由は、本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、高価な置換基を有し、このものが分子間の水素結合を弱め、相溶性向上に寄与しているためと思われる。

【0014】次に、本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、感光層の硬度を高め、その摩耗を防止し、物理的寿命を延長させるように作用する。一般にジフェノキノン誘導体は、その温度が高くなると、感光層の結着剤樹脂に対する可塑性として作用し、感光層を軟化し、その耐摩耗性を低下させる傾向がある。本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、比較的高温においても、感光層の結着剤樹脂に対する可塑性として作用することがなく、感光層の硬度が高く維持され、優れた耐摩耗性が維持される。この傾向は、2個の置換基がアリール基やアラールキル基の芳香族性の基の場合に特に顕著である。3,5-ジメチル-3',5'-ジtertブチル-4,4'-

ジフェノキノン誘導体は可塑性的な作用の比較的小さいものであるが、後述する表2に示すとおり、結着剤樹脂に配合したとき、本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、このものに比して感光層の硬度を高い値に維持する。この理由は、本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、一般に高い融点を示し、可塑性的に働きにくくなっているためと思われる。

【0015】上述した利点は、電荷輸送剤含有媒質中に電荷発生剤が分散された感光層を備えた電子写真用有機感光体において、電荷輸送剤の少なくとも一部として、上記の特定のジフェノキノン誘導体を用いた場合に顕著である。

【0016】

【発明の好適態様】

(ジフェノキノン誘導体) 本発明に用いるジフェノキノン誘導体は、上記「化1」、「化2」または「化3」で表わされるものである。上記式中、2個の基 R_1 及び R_2 の各々は、前記条件を満足する範囲内で任意の基であることができ、同一でも互いに異なってもよい。

【0017】前記「化1」「化2」または「化3」において、基 R_2 が式「化4」

式中、 R_4 は水素原子または低級アルキル基であり、 R_5 は炭素数6以下のアルキレン基であり、 m 及び n はゼロまたは1である、で表される基であることが、感光体の耐摩耗性の点で好ましい。低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、エチリデン基、プロピリデン基等が挙げられる。 m は1であることが好ましい。

【0018】また、前記「化1」「化2」または「化3」において、基 R_2 が式「化5」

式中、 R_3 は水素原子または低級アルキル基であり、 R_5 は低級アルキル基である、で表される基であることが相溶性及び感度の点で好ましい。特に、基 R_3 は低級アルキル基であることが好ましい。

【0019】前記「化1」「化2」または「化3」において、基 R_2 が式「化4」

式中、 R_4 は水素原子または低級アルキル基であり、 R_5 は炭素数6以下のアルキレン基であり、 m 及び n はゼロまたは1である、で表される基であり、基 R_1 が式「化6」

式中、 R_3 は水素原子または低級アルキル基であり、 R_5 は低級アルキル基である、で表される基であるジフェノキノン誘導体は、優れた相溶性及び感度と高い硬度及び耐摩耗性との組み合わせに優れている。

【0020】ジフェノキノン誘導体の適当な例は次の通りである。

3,5-ビス(α , γ -ジメチルブチル)-3',5'-ジフェニール-4,4'-ジフェノキノン。

3,5-ビス(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)-3',5'-ジフェニール-4,4'-ジフェノキノン。

ル) - 3', 5-ジ (α-メチルプロピル) - 4, 4'-ジフェノキノン。

3, 5-ビス (α, α, γ, γ-テトラメチルブチル) - 3', 5'-ジ (α-メチルプロピル) - 4, 4'-ジフェノキノン。

3, 5-ビス (α-ジメチルベンジル) - 3', 5-ジメチル - 4, 4'-ジフェノキノン。

3, 5-ビス (α-ジメチルベンジル) - 3', 5-ジメチル - 4, 4'-ジフェノキノン。

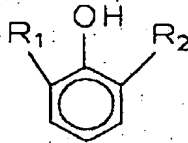
3, 5-ビス (α-ジメチルベンジル) - 3', 5-ジ (α-メチルプロピル) - 4, 4'-ジフェノキノン。

3, 5-ビス (α-ジメチルベンジル) - 3', 5-ジ (α-メチルプロピル) - 4, 4'-ジフェノキノン。

3, 5-ジ tert ブチル 3', 5-ジフェニール - 4, 4'-ジフェノキノン。

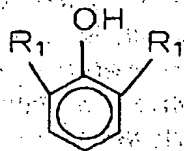
3, 5-ビス (α, α, γ, γ-テトラメチルブチル) - 3', 5-ジフェニール - 4, 4'-ジフェノキノン。

【0021】上記ジフェノキノン誘導体は、(1) 式【化7】



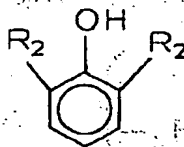
の二置換フェノール、或いは

【0022】(2) 式【化8】



の二置換フェノールと

【0023】(3) 式【化9】



の二置換フェノールとの組み合わせを、極性溶媒中において、銅塩-第三級アミン錯体触媒の存在下において、分子状酸素と反応させることにより得られる。

【0024】(感光体) 本発明の電子写真用有機感光体は、感光層中に特定のジフェノキノン誘導体を含有する限り、任意の構造をとり得る。この感光体は、例えば、単分散層型の感光体でもよく或いは積層型の感光体で

あってもよい。

【0025】但し、本発明によればまた、電荷輸送剤含有媒質中に電荷発生剤が分散された感光層を備えた電子写真用有機感光体において、電荷輸送剤の少なくとも一部が「化1」、「化2」または「化3」で表わされるジフェノキノン誘導体である単層型において、電荷輸送剤としてのジフェノキノン誘導体の効果がより顕著に顕れるので、単層型感光体に適用するのがより好ましいといえる。

【0026】本発明の単層分散型感光体における電荷像生成原理を説明する図1において、導電性基体1上には、単層分散型の有機感光体層2が設けられており、この有機感光体層2には電荷発生剤CG、ジフェノキノン誘導体から成る電子輸送剤ET及び正孔輸送剤HTが分散している。露光に先立つた帯電工程により、有機感光体層2の表面は正(+)に帯電されており、導電性基体表面には負電荷(-)が誘導されている。この状態で光線(hν)を照射すると、電荷発生剤CGには電荷が発生し、電子は電子輸送剤ETに注入され、有機感光体層2の表面に移動して、正電荷(+)を打ち消す。一方、正孔(+)は正孔輸送剤HTに注入されて、途中でトラップされることなく、導電性基体1の表面に移動して負電荷(-)により打ち消され、電荷像形成が行われる。

【0027】本発明の積層型感光体における電荷像生成原理を説明する図2において、導電性基体1上には、電荷発生剤層3及び電荷輸送層4がこの順序で設けられている。電荷発生剤層3には電荷発生剤CGが含有されており、一方電荷輸送層4には特定のジフェノキノン誘導体から成る電子輸送剤ETが分散している。露光に先立つた帯電工程により、電荷輸送層4の表面は正(+)に帯電されており、導電性基体表面には負電荷(-)が誘導されている。この状態で光線(hν)を照射すると、電荷発生剤CGには電荷が発生し、電子は電子輸送剤ETに注入され、電荷輸送層4の表面に移動して、正電荷(+)を打ち消す。一方、正孔(+)は、導電性基体1の表面に移動して負電荷(-)により打ち消され、電荷像形成が行われる。

【0028】(導電性基体) 導電性基板としては、導電性を有する種々の材料が使用でき、例えば、アルミニウム、銅、錫、白金、金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化銅、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。

【0029】単層分散型の感光体である場合、干渉稿等の発生がないことから、通常アルミニウム素管、特に膜厚が1乃至50μmとなるようにアルマイト処理を施した素管を用い得る。勿論、積層型感光体の場合、干渉稿等の発生がないように、それ自体公知の手段で仕上げ

切削処理したアルミニウム管を用いることができる。

【0030】(電荷発生剤)電荷発生剤としては、例えば、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、ビリウム塩、アゾ系顔料、ジスアゾ系顔料、アンサンスロン系顔料、フタロシアニン系顔料、インジコ系顔料、スレン系顔料、トルイジン系顔料、ピラゾリン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料等が例示され、所望の領域に吸収波長域を有するよう、一種または二種以上混合して用いられる。イオン化ポテンシャルが5.3乃至5.6の範囲にあるものが好適であり、特に好適なものとして、次のものが例示される。X型メタルフリーフタロシアニン、オキソチタニルフタロシアニン。

【0031】(単層分散型感光体)各剤を分散させる樹脂媒質としては、種々の樹脂が使用でき、例えば、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、アイオノマー等のオレフィン系重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂や、エポキシアクリレート等の光硬化型樹脂等、各種の重合体が例示できる。これらの結着樹脂は、一種または二種以上混合して用いることもできる。好適な樹脂は、スチレン系重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系重合体、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート等である。

【0032】単層分散型の感光体では、上記ジフェノキノン誘導体を単独で用いることも勿論可能であるが、一般にはジフェノキノン誘導体(ET)と正孔輸送剤(HT)との組み合わせを用いるのが有効である。

【0033】正孔輸送剤としては、任意の正孔輸送物質が使用され、例えばオキサジアゾール系化合物、スチリル化合物、カルバゾール系化合物、有機ポリシラン化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール

系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素還式化合物、縮合多還式化合物の内、イオン化ポテンシャルが5.3乃至5.6eVのものが使用される。また、電界強度 3×10^5 V/cmで 10^{-6} V/cm以上の移動度を有するものが特によい。

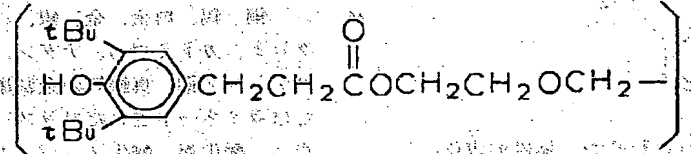
【0034】好適な正孔輸送剤は、これに限定されないが、1,1-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,3-ブタジエン、N,N'-ビス(o,p-ジメチルフェニル)-N,N'-ジフェニルペンジジン、3,3'-ジメチル-N,N,N',N'-テトラキス-4-メチルフェニル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、N-エチル-3-カルバゾリルアルデヒド-N,N'-ジフェニルヒドラゾン、4-[N,N'-ビス(p-トルイル)アミノ]-β-フェニルスチルベン等である。

【0035】本発明の感光体において、電荷発生剤は固形分当たり0.1乃至5重量%、特に0.25乃至2.5重量%の量で感光層中に含有されるのがよく、またジフェノキノン誘導体(ET)は、固形分当たり5乃至50重量%、特に10乃至40重量%、一方正孔輸送剤(HT)は、固形分当たり5乃至50重量%、特に10乃至40重量%で夫々感光層中に含有されるのがよい。更にET:HTの重量比は1:9乃至9:1、特に2:8乃至8:2の範囲にあるのが最もよい。

【0036】本発明の感光体形成用組成物には、電子写真学的特性に悪影響を及ぼさない範囲で、それ自体公知の種々の配合剤例えば、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、一重項クエンチャー、UV吸収剤、軟化剤、表面改質剤、消炎剤、増量剤、増粘剤、分散安定剤、ワックス、アクセプター、ドナー等を配合させることができる。

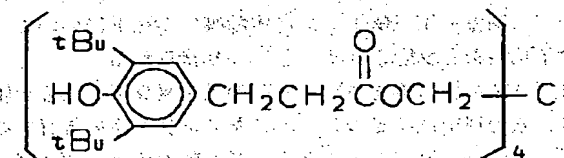
【0037】本発明によれば、全固形分当たり0.1乃至50重量%の立体障害性フェノール系酸化防止剤を配合すると、電子写真学的特性に悪影響を与えることなく、感光層の耐久性を顕著に向上させ得ることがわかった。適当な酸化防止剤は次の通りである。

【0038】2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール;
【化10】



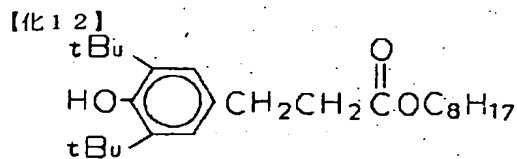
【0039】

【化11】



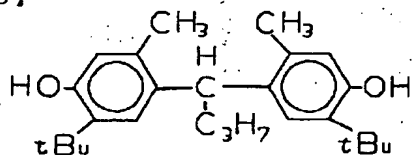
【0040】

11



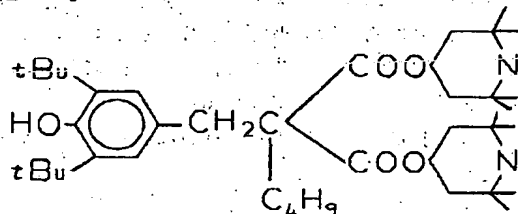
【0041】

【化13】



【0042】

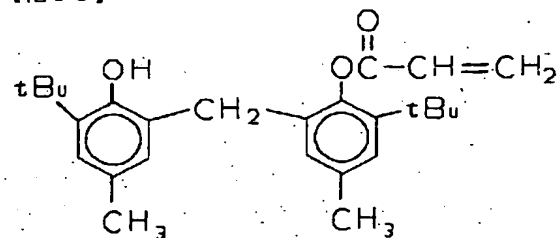
【化14】



10

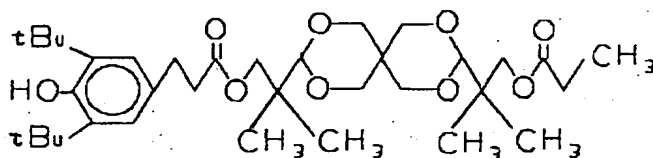
【0043】

【化15】



【0044】

【化16】



20

【0045】塗布液を形成するのに使用する溶剤としては、種々の有機溶剤が使用でき、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等、種々の溶剤が例示され、一種または二種以上混合して用いられる。塗布液の固形分濃度は一般に5乃至50%とするのがよい。

【0046】尚、塗布液を形成するには、電荷発生材料等と結着樹脂等を、従来公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェイカーあるいは超音波分散器等を用いて調製し、従来公知の塗布手段により塗布、乾燥すればよい。感光層の厚みは、特に制限されないが、一般に5乃至100 μ m、特に10乃至50 μ mの範囲にあることが望ましい。

【0047】(積層型感光体) 積層型感光体は、導電性基体上に、電荷発生層と電荷輸送層を別個に設ける点を

除けば、上記と同様に製造される。電荷発生剤や電荷輸送剤を分散させる結着剤樹脂としては、上に例示したものを使用することができる。

【0048】電荷発生剤層は、結着剤樹脂中に電荷発生剤を分散させたものを塗布により設けてもよいし、或いは電荷発生剤を真空蒸着或いはスパッタリング等の手段で設けてもよい。前者の場合、電荷発生層と基板との間にそれ自体公知の下引き層或いはバリアー層を設けてもよい。

【0049】前者の分散型の場合、電荷発生剤は固形分当たり0.1乃至5重量%、特に0.25乃至2.5重量%の量で感光層中に含有されるのがよく、またその厚みは一般に0.5乃至2 μ mの範囲にあることが望ましい。また後者の蒸着型の場合、一般に0.2乃至1 μ mの範囲にあることが望ましい。

【0050】電荷輸送層において、ジフェノキノン誘導体(ET)は、固形分当たり5乃至50重量%、特に10乃至40重量%含有させるのがよく、またその厚みは一般に1.0乃至30 μ m、特に1.5乃至20 μ mの範囲にあることが望ましい。

【0051】

【合成例】

(合成例1)

3, 3'-ジ(α, α, γ, γ-テトラメチルブチル)

5, 5'-ジフェニル-4, 4'-ジフェノキノン

成
酸素ガス導入管、廃ガス排出管、攪拌機を備えた500 mlのセパラブルフラスコに2-(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)-6-フェニルフェノール5.0 g、塩化第1銅0.5 g、テトラメチルエチレンジアミン1.15 g、95%エタノール250 ml仕込み、攪拌し均一溶液としたのち純酸素ガスをフラスコ内気相部に

元素分析値

	C	H
実測値 (%)	86.8	8.5
計測値 (%)	85.7	8.6

IR (赤外吸収スペクトル) KBr錠剤法で測定

ν C=O, C=C, 1600 cm^{-1}

ν CH₃ 2950 cm^{-1}

δ C-H 770, 700 cm^{-1} , 2000~1700 (モノ置換ベンゼン)

【0053】(合成例2)

3, 3'-ビス(α , γ -ジメチルブチル)-5, 5'-ジフェニル-4, 4'-ジフェノキノンの合成

元素分析値

	C	H
実測値 (%)	86.8	7.9
計測値 (%)	85.7	8.0

IR (赤外吸収スペクトル) KBr錠剤法で測定

ν C=O, C=C, 1620, 1600, 1580 cm^{-1}

ν CH₃ 2950 cm^{-1}

δ CH 755, 695 cm^{-1} , (モノ置換ベンゼン)

【0055】(合成例3)

3, 3'-ジメチル-5, 5'-ビス(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)-4, 4'-ジフェノキノンの合成

元素分析値

	C	H
実測値 (%)	83.8	10.0
計測値 (%)	82.5	10.2

IR (赤外吸収スペクトル) KBr錠剤で測定

ν C=O, C=C, 1630, 1600, 1585 cm^{-1}

ν CH₃ 2950 cm^{-1}

【0057】(合成例4)

3, 3'-ジ(α -メチルプロピル)-5, 5'-ビス(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)-4, 4'-ジフェノキノンの合成

原料の二置換フェノールを2-(α -メチルプロピル)

元素分析値

	C	H
実測値 (%)	85.0	10.6

流通しながら30~35℃において5時間反応させた。反応終了後、析出した結晶をろ別し、水洗、乾燥した。次いで、得られた生成物をトルエンから再結晶して精製した。目的物の収量は29 g (収率58%)であった。

【0052】精製した生成物の性質ならびに分析結果は次の通りであった。

融点; 203℃

O

4.7

5.7 (C₄₀H₄₈O₂として)

原料の二置換フェノールを2-(α , γ -ジメチルブチル)-6-フェニルフェノールに変え、また塩化第1銅のかわりに臭化第1銅を用いて23~27℃において、合成例1と同様に反応させ生成物を分離後精製した。目的物の収量は34 g (収率69%)であった。

【0054】精製した生成物の性質ならびに分析結果は次の通りであった。

融点; 176℃

O

5.3

6.3 (C₃₆H₄₀O₂として)

原料の二置換フェノールを2-メチル-6-(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)フェノールに変えまたテトラメチルエチレンジアミンのかわりにトリエチレンジアミンを用いて、実施例1と同様に反応させ生成物を分離後精製した。目的物の収量は30 g (収率61%)であった。

【0056】精製した生成物の性質ならびに分析結果は次の通りであった。

融点; 211℃

O

6.2

7.3 (C₃₀H₄₄O₂として)

6-(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)フェノールに変えまた塩化第1銅のかわりに塩化第二銅・酸化第一銅等量混合部物を用いて10~30℃において、実施例1と同様に反応させ生成物を分離後精製した。目的物の収量は41 g (収率83%)であった。

【0058】精製した生成物の性質ならびに分析結果は次の通りであった。

融点; 156℃

計測値 (%) 83.0 10.8

IR (赤外吸収スペクトル) KBr錠剤法で測定

 ν C=O, C=C, 1630, 1595 cm^{-1} ν CH₃ 2950 cm^{-1}

【0059】(合成例5)

3, 3'-ジメチル-5, 5'-ビス-(α -メチルベンジル)-4, 4'-ジフェノキノン原料の二置換フェノールを2-メチル-6-(α -メチ

元素分析値

	C	H
実測値 (%)	85.7	7.2
計測値 (%)	86.0	7.2

IR (赤外吸収スペクトル) KBr錠剤法で測定

 ν C-H (CH₃) 2960 cm^{-1} ν C=O, C=C 1630, 1605, 1590 cm^{-1} δ C-H 770, 700 cm^{-1} , (モノ置換ベンゼン)

【0061】(合成例6)

3, 3'-ジ-(α -メチルプロピル)-5, 5'-ビス(α -メチルベンジル)-4, 4'-ジフェノキノン

元素分析値

	C	H
実測値 (%)	86.3	8.2
計測値 (%)	85.7	8.3

IR (赤外吸収スペクトル) KBr錠剤法で測定

 ν CH₃ 2950 cm^{-1} ν C=O, C=C 1600 cm^{-1} δ C-H 760, 675 cm^{-1} , (モノ置換ベンゼン)

【0063】

【実施例】本発明を次の例で一層具体的に説明する。

電荷発生剤

I: X型フリーメタルフタロシアニン (I p=5.38 eV)

II: オキソチタニルフタロシアニン (I p=5.32 eV)

正孔輸送剤

① N, N'-(o, p-ジメチルフェニル)-N, N'-(ジフェニル)ベンジジン

② 3, 3'-ジメチル-N, N, N', N'-テトラキス-4-メチルフェニル(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン

【0064】電子輸送剤

A: 3, 5-ジメチル-3', 5'-ジtertブチル-4, 4'-ジフェノキノン

B: 3, 5'-ビス(α , γ -ジメチルブチル)-3', 5-ジフェニール-4, 4'-ジフェノキノンC: 3, 5'-ビス(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)-3', 5-ジ(α -メチルプロピル)-4, 4'-ジフェノキノン6.2 (C₃₆H₅₆O₂として)

ルベンジル)フェノールに変えて、実施例1と同様に反応させ生成物を分離後精製した。目的物の収量は22g (収率44%)であった。

【0060】精製した生成物の性質ならびに分析結果は次の通りであった。

融点: 223°C

O
6.8
7.1 (C ₃₂ H ₃₂ O ₂ として)

合成

原料の二置換フェノールを2-(α -メチルプロピル)-6-(α -メチルベンジル)フェノールに変えて、実施例1と同様に反応させ生成物を分離後精製した。目的物の収量は31g (収率62%)であった。

【0062】精製した生成物の性質ならびに分析結果は次の通りであった。

融点: 156°C

O
5.5
6.0 (C ₃₈ H ₄₄ O ₂ として)

4'-ジフェノキノン

D: 3, 5-ビス(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)-3', 5'-ジ(α -メチルプロピル)-4, 4'-ジフェノキノンE: 3, 5'-ビス(α -ジメチルベンジル)-3', 5-ジメチル-4, 4'-ジフェノキノンF: 3, 5-ビス(α -ジメチルベンジル)-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジフェノキノンG: 3, 5'-ビス(α -ジメチルベンジル)-3', 5-ジ(α -メチルプロピル)-4, 4'-ジフェノキノンH: 3, 5-ビス(α -ジメチルベンジル)-3', 5'-ジ(α -メチルプロピル)-4, 4'-ジフェノキノン

I: 3, 5'-ジtertブチル-3', 5-ジフェニール-4, 4'-ジフェノキノン

J: 3, 5'-ビス(α , α , γ , γ -テトラメチルブチル)-3', 5-ジフェニール-4, 4'-ジフェノキノン

【0065】樹脂への相溶性(表1)

電荷発生剤として化合物Iを2重量部、正孔輸送剤として化合物②60重量部、電子輸送剤として表1に示すジフェノキノン誘導体適量と、バインダーとしてのポリカーボネイト100重量部及び溶剤としての所定量のジクロロメタンをボールミルで混合分散し単層型感光層塗布

液を調製し、この調製液をアルミニウム箔上にワイヤーバーにて塗布した後、100℃で60分間熱風乾燥することにより膜厚15～20μmの単層型電子写真用感光体を作製した。表1に感光体の成膜性にて評価したジフ

ェノキノン誘導体の相溶性の結果を示す。

【0066】

【表1】

電子輸送剤	相溶性 (樹脂に対する重量w t %)
A	40
B	60
C	60
D	65
G	60
H	65

【0067】電子写真感光体の評価方法

静電複写試験装置 (川口電気社製、EPA-8100) を用いて、各実施例で得られた感光体に印加電圧を加え、正または負に帯電させ、光源として白色ハロゲン光を用いて電子写真特性を測定し、その結果を表2に示した。表中のV1は電圧を印加して感光体を帯電させたときの感光体の初期表面電位を示し、また、V2は露光開始後1秒経過後の表面電位を残留電位として測定したものである。また、E1/2は初期表面電位V1が1/2に減衰した時の半減露光量である。

【0068】感光体硬度の評価

各実施例で得られた感光体の室温での硬度をビッカース硬度計にて測定した結果を表2に示す。

【0069】(実施例1～16、比較例1～3) 電荷発生剤として、表2に示す化合物2重量部、正孔輸送剤として表2に示す化合物60重量部、電子輸送剤として表2に示すジフェノキノン誘導体を表2に示す重量部数と、バインダーとしてのポリカーボネイト100重量部及び溶剤としての所定量のジクロロメタンをボールミルで混合分散し単層型感光層塗布液を調整し、この調整液

20 をアルミニウム箔上にワイヤーバーにて塗布した後、100℃で60分間熱風乾燥することにより膜厚15～20μmの単層型電子写真用感光体を作製した。

【0070】(実施例17～26、比較例4、5) 電荷発生剤として、表2に示す化合物1重量部とバインダーとしてのブチラール樹脂1重量部及び溶剤として所定量のテトラヒドロフランをボールミルで混合分散し電荷発生層塗布液を調整し、この調整液をアルミニウム箔上にワイヤーバーにて塗布した後、100℃で30分間熱風乾燥することにより膜厚1～2μmの電荷発生層を設け、その上に電荷輸送剤として、表1に示すジフェノキノン誘導体40重量部、バインダーとしてのポリカーボネイト100重量部及び溶剤としての所定のジクロロメタンをロールミルで混合分散し、電荷輸送層塗布液を調整し、この調整液をワイヤーバーにて塗布した後、60℃、30分間熱風乾燥し膜厚15～20μmの電荷輸送層を設け、正帯電積層感光体を作製した。

【0071】

【表2】

		CGM	HTM	ETM	ETM 重量部	V1 (V)	V2 (V)	E1/2 (uJ/cm ²)	ビッカース 硬度
実	1	I	②	B	60	689	186	1.13	24.5
	2	I	②	C	60	685	183	1.16	18.4
	3	I	②	D	65	677	173	1.08	17.5
	4	I	②	E	50	675	178	1.12	27.3
	5	I	②	F	50	661	171	1.05	26.9
	6	I	②	G	60	682	184	1.18	22.6
	7	I	②	H	65	679	175	1.08	21.0
	8	I	②	I	60	686	184	1.18	25.6
	9	I	②	J	50	690	188	1.21	26.2
	10	I	①	C	60	681	175	1.09	25.1
施	11	I	①	D	65	675	167	1.04	18.9
	12	I	①	G	60	676	178	1.06	23.1
	13	I	①	H	65	674	162	1.01	22.1
	14	II	②	D	65	664	151	0.97	18.1
	15	II	②	H	65	670	149	0.94	21.2
	16	I		B	60	-721	-232	1.42	28.2
	17	I		C	60	-724	-239	1.45	24.8
	18	I		D	65	-726	-225	1.33	23.5
	19	I		E	50	-715	-241	1.48	32.5
	20	I		F	50	-709	-246	1.52	31.3
例	21	I		G	60	-720	-228	1.35	26.1
	22	I		H	65	-719	-215	1.28	25.9
	23	I		I	80	-721	-233	1.45	30.5
	24	I		J	50	-733	-237	1.47	30.8
	25	II		D	65	-701	-205	1.31	22.1
	26	II		H	65	-715	-198	1.25	24.2
比較 例	1	I	②	A	40	723	202	1.24	18.2
	2	I	①	A	40	715	184	1.91	18.6
	3	II	②	A	40	718	169	1.03	18.1
	4	I		A	40	-742	-263	1.83	24.3
	5	II		A	40	-725	-245	1.54	21.3

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、新規な特定構造のジフェノキノン誘導体を電子写真用有機感光体に適用することにより、結着剤樹脂への相溶性が顕著に向上し、感度の著しく向上した電子写真用有機感光体を提供することが可能となり、更に上記の優れた感度に加えて、耐摩耗性等が改善され、物理的寿命の延長された電子写真用有機感光体を提供することが可能となった。

【0073】本発明によればまた、層構成が簡単でしかも製造も容易な単層分散型の感光体で、優れた感度と耐摩耗性との組み合わせを達成することができた。

【図面の簡単な説明】

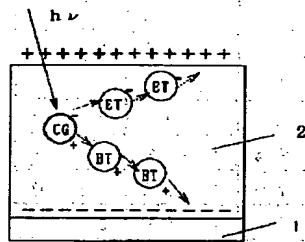
【図1】 本発明の単層分散型感光体における電荷像生成原理を説明する説明図である。

【図2】 本発明の積層型感光体における電荷像生成原理を説明する説明図である。

【符号の説明】

1は導電性基体、2は単層分散型の有機感光体層、3は電荷発生層、4は電荷輸送層、CGは電荷発生剤、ETはジフェノキノン誘導体から成る電子輸送剤、HTは正孔輸送剤。

【図1】



【図2】

